

PCT/JP03/11978

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

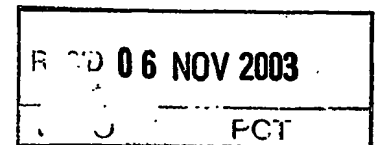
19.09.05

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月20日

出願番号
Application Number: 特願2002-274348
[ST. 10/C]: [JP2002-274348]



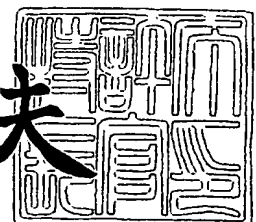
出願人
Applicant(s): 日清紡績株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 14390

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01G 9/00
H01M 10/26

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 圓尾 龍哉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 丸金 祥子

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 増田 現

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 佐藤 貴哉

【特許出願人】

【識別番号】 000004374

【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

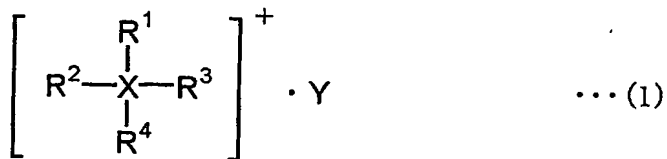
【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質、電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなることを特徴とする非水電解質。

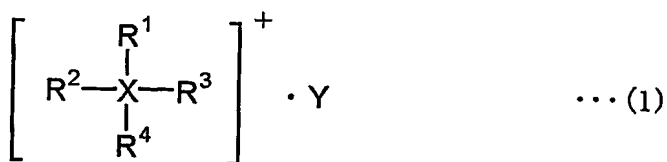
【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

【請求項2】 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、分子内に反応性二重結合を有する化合物と、イオン導電性高分子とを含む組成物を固化させてなることを特徴とする非水電解質。

【化2】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

【請求項3】 リチウム塩を含むことを特徴とする請求項1または2記載の

非水電解質。

【請求項4】 前記リチウム塩が、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 または LiCF_3CO_2 であることを特徴とする請求項3記載の非水電解質。

【請求項5】 前記イオン導電性高分子が、非結晶の高分子であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質。

【請求項6】 前記イオン導電性高分子の25℃、1MHzにおける比誘電率が5～50であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質。

【請求項7】 前記イオン導電性高分子が、熱可塑性ポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質。

【請求項8】 前記イオン導電性高分子が、ヒドロキシアルキル多糖類またはヒドロキシアルキル多糖類誘導体であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質。

【請求項9】 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質。

【化3】



(式中、nは20～10,000の数を示す。)

【請求項10】 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質。

【化4】



(式中、nは20～10,000の数を示す。)

【請求項11】 前記イオン導電性高分子が、下記式(3)で示される単位と下記式(4)で示される単位とを有し、分子鎖末端の10%以上が、ハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、 $\text{R}^5\text{CO-}$ 基(式中、 R^5 は非置換または置換一価炭化水素基を示す。)、 $\text{R}^5\text{Si}_3\text{-}$ 基(R^5 は前記と同じ。)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $\text{H(OR}^6)_m\text{-}$ 基(R^6 は炭素数2～4のアルキレン基、mは1～100の整数を示す。)、およびリン原子含有基から選ばれる1種または2種以上の基で封鎖された高分子化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質。

【化5】

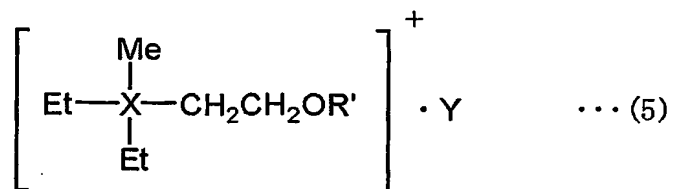


【請求項12】 前記イオン性液体が、25℃以下で液体であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の非水電解質。

【請求項13】 前記Xが、窒素原子、 R' がメチル基、nが2であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の非水電解質。

【請求項14】 前記イオン性液体が、下記一般式(5)で示されることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の非水電解質。

【化6】



〔式中、R' はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

【請求項15】 前記Yが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の非水電解質。

【請求項16】 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタであって、前記非水電解質が、請求項1～15のいずれか1項に記載の非水電解質であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項17】 リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、

前記非水電解質が、請求項1～15のいずれか1項に記載の非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質並びにこの非水電解質を用いた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

イオン性化合物は、通常、プラスに帯電したカチオンとマイナスに帯電したア

ニオンとが、静電的に引き合って結晶を構成している。このイオン性化合物は水をはじめとする種々の液体に溶解し、電気を流す液体、すなわち、電解質溶液を与える。

このイオン性化合物の中には、室温においても液体状態を保ち、極低温で固化しないものもあり、このような室温以下で液体状態を保つイオン性化合物は、特に室温熔融塩またはイオン性液体と呼ばれている。一般的に、イオン性液体を構成するカチオンとアニオンとは、その間の静電的相互作用が小さくなるように、どちらか一方または両方が、ある程度の大きさを有する分子イオンであるとともに、電荷もまた静電的相互作用を小さくする理由で1価である。

【0003】

上記イオン性液体を電池等の電解質へ応用する研究が精力的に進められているが、一般的に、イオン性液体は、吸湿性が高く、空気中での取り扱いが困難であるという欠点を有しており、その応用が十分になされているとは言えなかった。

このような状況下、1992年にWilkesらによって報告された1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートは、空気中でも取り扱うことのできる画期的なイオン性液体で、これをきっかけにして側鎖の異なる多数のアルキルイミダゾリウムカチオンと、種々のアニオンとを組み合わせたイオン性液体が多数合成されるようになった。

【0004】

このような背景から、イオン性液体を非水電解質二次電池の電解質として使用する試みが次第になされ始め、例えば、特許文献1～3では、常温熔融塩（イオン性液体）および高分子化合物（およびリチウム塩）を含む高分子化合物複合体を用いた固体電解質が開示され、このような高分子化合物複合体を用いた固体電解質は、液体の電解質使用時における漏液が発生し易いという問題を改善することが可能である。

【0005】

上記各特許文献では、環状アミジンオニウム塩、ピリジンオニウム塩、有機カルボン酸の脂肪族四級アンモニウム塩などを常温熔融塩として用いているが、これらの常温熔融塩は、常温熔融塩の電位窓がそれほど広くないため、二次電池等

の充放電時に塩が還元分解を受け易いため、劣化し易く、実用上十分な性能を備えているとは言い難い。

また、凝固点が比較的高いことから、電池等の低温特性を高めるという点において、未だ不十分である。

さらに、これらの高分子複合体を用いた電解質には、高分子自体にイオン導電性がない、または乏しいため、高分子複合体にした際にイオン導電性が大きく低下してしまうという問題もある。

【0006】

【特許文献1】

特開平8-245828号公報

【特許文献2】

特開平10-265673号公報

【特許文献3】

特開平10-265674号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、イオン性液体および高分子化合物を含み、充放電効率、安定性および低温特性に優れた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池を与える非水電解質、並びにこの非水電解質を備えた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、置換基としてアルコキシアルキル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩が、イオン性液体としての性状を有すること、およびこれらのイオン性液体が、低い温度においても液体の性状を示し、かつ、広い電位窓を有しているため、電池等の充放電時に還元分解を受けにくいということを見いだすとともに、このイオン性液体とイオン導電性高分子化合物とを含む非水電解質を電

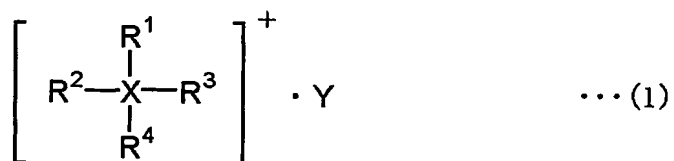
気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池の非水電解質として用いることで、充放電効率に優れ、しかも、安定性および低温特性に優れた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池等が得られることを見だし、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、

1. 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなることを特徴とする非水電解質、

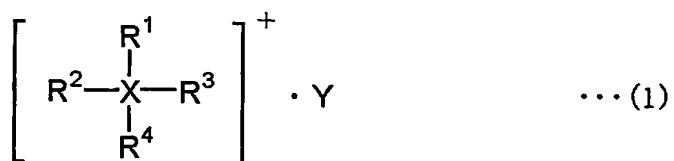
【化7】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

2. 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、分子内に反応性二重結合を有する化合物と、イオン導電性高分子とを含む組成物を固化させてなることを特徴とする非水電解質、

【化8】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 R

1～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

3. リチウム塩を含むことを特徴とする1または2の非水電解質、
4. 前記リチウム塩が、LiBF₄、LiPF₆、Li(CF₃SO₂)₂N、LiCF₃SO₃またはLiCF₃CO₂であることを特徴とする3の非水電解質、
5. 前記イオン導電性高分子が、非結晶の高分子であることを特徴とする1～4のいずれかの非水電解質、
6. 前記イオン導電性高分子の25℃、1MHzにおける比誘電率が、5～50であることを特徴とする1～5のいずれかの非水電解質、
7. 前記イオン導電性高分子が、熱可塑性ポリウレタン樹脂であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、
8. 前記イオン導電性高分子が、ヒドロキシアルキル多糖類またはヒドロキシアルキル多糖類誘導体であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、
9. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、

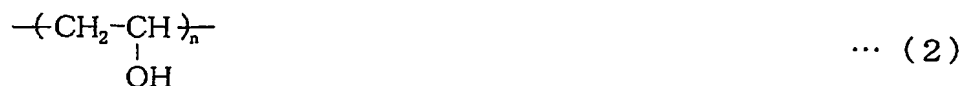
【化9】



(式中、nは20～10,000の数を示す。)

10. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、

【化10】



(式中、nは20～10,000の数を示す。)

11. 前記イオン導電性高分子が、下記式(3)で示される単位と下記式(4)で示される単位とを有し、分子鎖末端の10%以上が、ハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、 $\text{R}^5\text{CO-}$ 基(式中、 R^5 は非置換または置換一価炭化水素基を示す。)、 $\text{R}^5\text{Si}_3\text{-}$ 基(R^5 は前記と同じ。)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $\text{H(OR}^6)_m\text{-}$ 基(R^6 は炭素数2～4のアルキレン基、mは1～100の整数を示す。)、およびリン原子含有基から選ばれる1種または2種以上の基で封鎖された高分子化合物であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、

【化11】

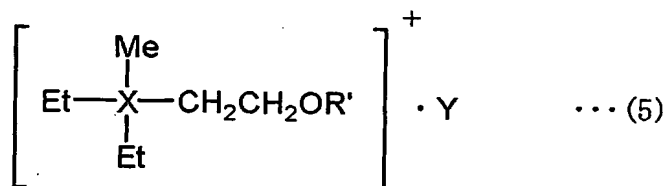


12. 前記イオン性液体が、25℃以下で液体であることを特徴とする1～11のいずれかの非水電解質、

13. 前記Xが、窒素原子、 R' がメチル基、nが2であることを特徴とする1～12のいずれかの非水電解質、

14. 前記イオン性液体が、下記一般式(5)で示されることを特徴とする1～12のいずれかの非水電解質、

【化12】



〔式中、R' はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

15. 前記Yが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることを特徴とする1～14のいずれかの非水電解質、

16. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタであって、前記非水電解質が、1～15のいずれかの非水電解質であることを特徴とする電気二重層キャパシタ、

17. リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、前記非水電解質が、1～15のいずれかの非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池

を提供する。

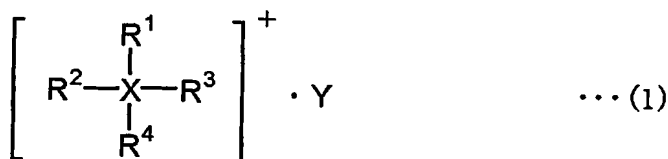
【0010】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る非水電解質に用いられるイオン性液体は、下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体状態のものである。

【0011】

【化13】



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。]

【0012】

ここで、炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つはメチル基、エチル基またはプロピル基、特に、メチル基またはエチル基であることが好ましい、なお、これらのエチル基またはプロピル基がその他のアルキル基と環を形成していてもよい。

また、 $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基が挙げられる。上記 n は1～4の整数であるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、2～4が好ましく、特に、 $n=2$ が好ましい。

【0013】

また、 $R^1 \sim R^4$ のいずれか2個の基が環を形成している化合物としては、 X に窒素原子を採用した場合には、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する4級アンモニウム塩、一方、 X にリン原子を採用した場合には、ペンタメチレンホスフィン(ホスホリナン)環等を有する4級ホスホニウム塩等が挙げられる。

【0014】

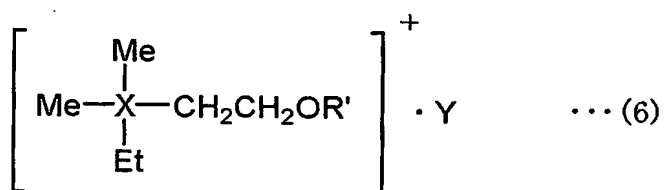
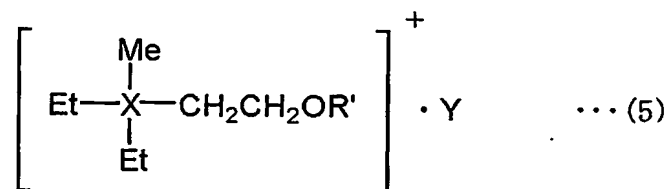
特に、置換基として、上記 R' がメチル基であり、 n が2のメトキシエチル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩が好適である。

また、置換基として、メチル基、2つのエチル基、およびアルコキシエチル基を有する下記一般式(5)で示される4級塩、ならびに置換基として、2つのメ

チル基、エチル基およびアルコキシエチル基を有する下記一般式(6)で示される化合物も好適に用いることができる。

【0015】

【化14】



〔式中、R' はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

【0016】

上記一価のアニオンYとしては、特に限定されるものではなく、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、AlCl₄⁻、HSO₄⁻、ClO₄⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CO₂⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻等のアニオンを用いることができるが、解離度や安定性等を考慮すると、BF₄⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CO₂⁻を用いることが好ましい。

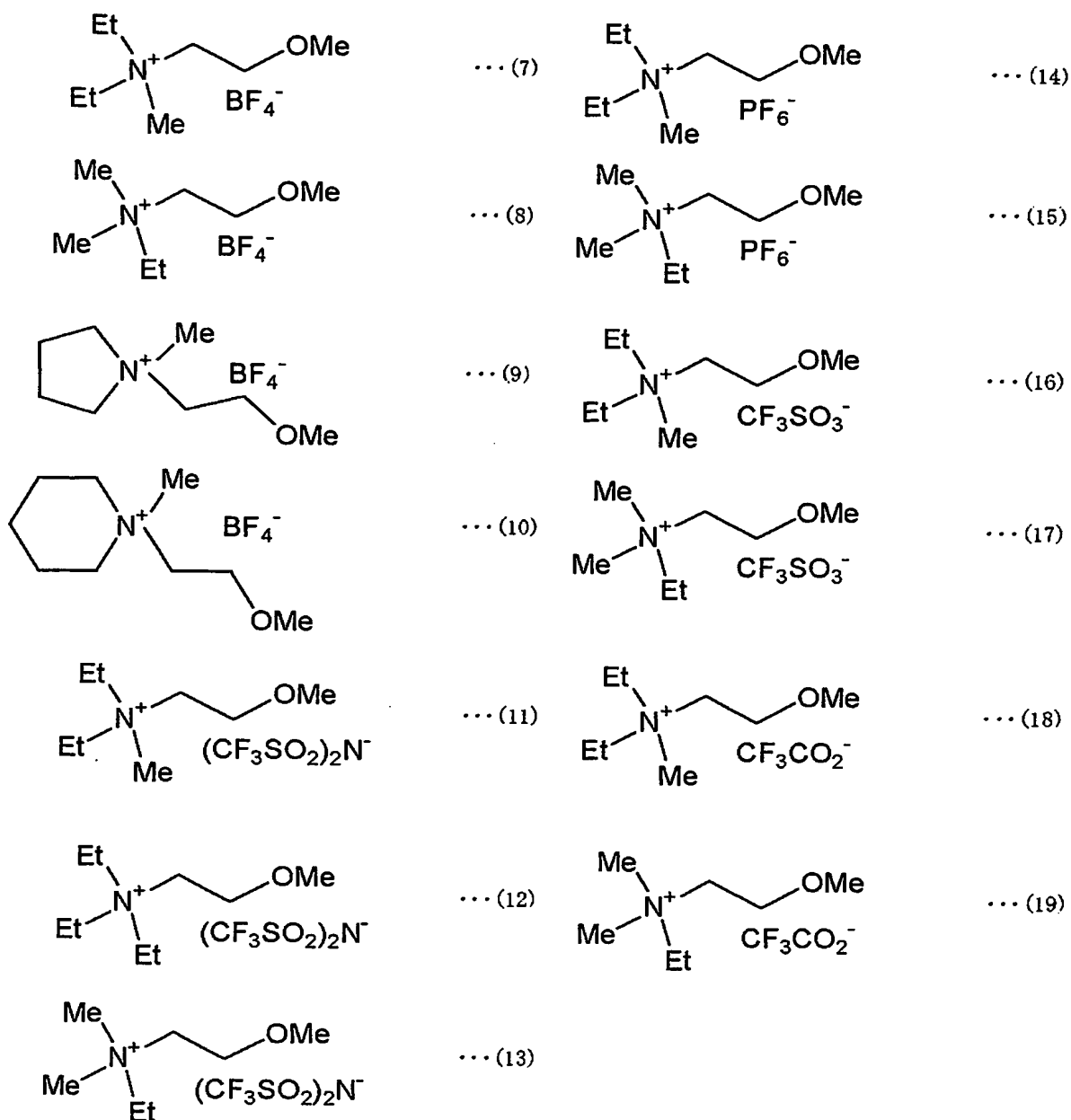
これらの中でも、特に、イオン性液体の粘度をより低くして取り扱い性を高めるという点から、(CF₃SO₂)₂N⁻を用いることが好ましく、また、汎用性が高く、PF₆⁻よりも水の影響を受けにくく扱いやすいという点から、BF₄⁻を用いることが好ましい。

【0017】

本発明において、好適に用いられるイオン性液体の具体例としては、以下の化合物(7)～(19)が挙げられる(Meはメチル基、Etはエチル基を示す)。

【0018】

【化15】



【0019】

上記4級アンモニウム塩の一般的な合成法は、次の通りである。まず、3級アミン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで4級アンモニウムハライド塩とする。なお、アルコキシエチルハライド、アルコキシメチルハライド等の反応性の低い化合物を用いる場合、オートクレープ等を用いて加圧下で反応させることが好適である。

上述のようにして得られた4級アンモニウムハライド塩を、水等の水性媒体中に溶解し、ホウフッ化水素酸や、テトラフルオロリン酸等の必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させてアニオン交換反応を行い、4級アンモニウム塩を得ることができる。

【0020】

具体例として、4級アンモニウムテトラフルオロボレートの合成法を挙げると、4級アンモニウムハライドを水に溶解させ、酸化銀を加えて塩交換を行い、4級アンモニウム水酸化物塩とした後、ホウフッ化水素酸と反応させて目的物を得ることができる。この方法は、4級アンモニウム水酸化物塩生成の際に、塩交換により生じるハロゲン化銀の除去が容易に行えるため、純度の高い4級アンモニウムテトラフルオロボレートを合成するのに有効である。

【0021】

また、4級ホスホニウム塩は、4級アンモニウム塩と同様、3級ホスフィン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで、一般的に合成することができる。

また、陰イオンを種々に変化させた4級ホスホニウム塩を製造する場合には、4級アンモニウム塩同様、4級ホスホニウムハライド（塩化物、臭化物、ヨウ化物）を、水性媒体中に溶解し、必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させて、アニオン交換反応を行えばよい。

【0022】

上記イオン性液体は、50℃以下で液体状態あり、好ましくは25℃以下、特に15℃以下で液体状態であることが好ましい。非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタは、通常50℃から-10℃程度で使用されるため、この温度範囲で液体状態ではないイオン性液体を使用することに意味がない。また、より低い温度で液体状態であるほど非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの使用温度範囲が広がるので好ましい。

【0023】

なお、本発明のイオン性液体は、従来からよく用いられているイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体等と比較して低い温度においても液体の性状を示す

ので、該イオン性液体を含む非水電解質を非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの電解質に用いることで、より低温特性に優れた二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

また、上記イオン性液体は、広い電位窓を有しており、それ自体充放電時に還元分解を受けにくいいため、繰り返し充放電を行った際にも劣化しにくい電解質が得られ、その結果、安定性の高い二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

【0024】

本発明に係る第1の非水電解質は、上述したイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなるものである。

ここで、イオン導電性高分子としては、特に限定されるものではないが、高いイオン導電性を発現するという点から、非結晶性の高分子であることが好ましい。

【0025】

また、一般的に、カチオンとアニオンとの解離は極性が大きなマトリックス中で大きく促進されることから、極性の大きなポリマーと混合した方が、イオン導電性を大きくすることができる。このような点から、イオン導電性高分子として、25℃、1MHzにおける比誘電率が5～50、特に10～50のものをを用いることが好ましい。なお、高分子マトリックスの極性を高めるために、高分子中に双極子モーメントの大きな置換基を導入することが好ましく、このような置換基としてシアノ基等が好ましく用いられる。

【0026】

以上の性質を兼ね備えたイオン導電性高分子として、(a) ヒドロキシアルキル多糖誘導体、(b) オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体、(c) ポリグリシドール誘導体、(d) シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体、(e) 熱可塑性ポリウレタン樹脂を用いることが好ましい。

【0027】

上記(a) ヒドロキシアルキル多糖類誘導体としては、①セルロース、デンプ

ン、プルランなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、②上記多糖類にプロピレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、③上記多糖類にグリシドールまたは3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを反応させることによって得られるジヒドロキシプロピル多糖類等が挙げられ、これらヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部または全部がエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものであることが好ましい。

なお、上記ヒドロキシアルキル多糖類は、モル置換度が2～30、好ましくは2～20のものである。モル置換度が2より小さい場合、塩を溶解する能力が低すぎて使用に適さない可能性が高い。

【0028】

上記(b)オキシアルキレン分岐型のポリビニルアルコール誘導体としては、分子中に下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物を好適に用いることができる。

【0029】

【化16】



(式中、nは20～10,000であることが好ましい。)

【0030】

この高分子化合物は、オキシアルキレン分率が高いために、多くの塩を溶解できる能力を有するとともに、分子中にイオンが移動するオキシアルキレン部分が多くなるので、イオンが移動し易くなる。その結果、高いイオン導電性を発現できる。また、上記高分子化合物は高い粘着性を備えているから、バインダー成分としての役割、正負極を強固に接着する機能を十分に発揮できる。

【0031】

上記式(2)で示される高分子化合物としては、①ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシドール等のオキシラン化合物とを反応させて得られる高分子化合物(ジヒドロキシプロピル化ポリエチレンビニルアルコール、プロピレンオキシド化ポリビニルアルコール等)、②ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物とを反応させて得られる高分子化合物等が挙げられる。

【0032】

ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する数平均重合度20以上、好ましくは30以上、さらに好ましくは50以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。この場合、数平均重合度の上限は、取り扱い性等を考慮すると、2,000以下、より好ましくは500以下、特に200以下であることが好ましい。

【0033】

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、分子中のポリビニルアルコール単位の分率が98モル%以上のホモポリマーが最適であるが、これに限定されるものではなく、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、ポリビニルアルコール分率が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマール化されたポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンビニルアルコール)、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコール等を用いることができる。

【0034】

この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基(なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい)で置換されているものであり、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50

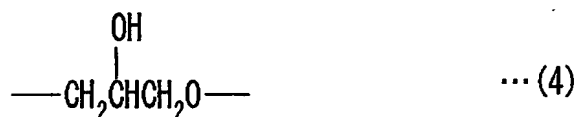
モル%以上置換されているものである。

【0035】

上記(c) ポリグリシドール誘導体は、下記式(3)で示される単位(以下、A単位という)と、下記式(4)で示される単位(以下、B単位という)とを有し、分子鎖の各末端が所定の置換基により封鎖されたものである。

【0036】

【化17】



【0037】

ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドールまたは3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリシドールを原料とし、塩基性触媒またはルイス酸触媒を用いて重合を行うことが好ましい。

【0038】

上記ポリグリシドールは、分子中にA, B二つの単位を両者合わせて2個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは10個以上有するものである。この場合、上限は特に制限されないが、通常10, 000個以下程度である。これら各単位の合計数は、必要とするポリグリシドールの流動性および粘性等を考慮して適宜設定すればよい。また、分子中のA単位とB単位との比率は、モル比でA:B=1/9~9/1、好ましくは3/7~7/3である。なお、A, B単位の出現には規則性はなく、任意の組み合わせが可能である。

【0039】

さらに、上記ポリグリシドールにおけるゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量(Mw)が好ましくは

200~730, 000、より好ましくは200~100, 000、さらに好ましくは600~20, 000のものである。また、平均分子量比 (M_w/M_n) が1.1~20、より好ましくは1.1~10である。

【0040】

これら上記高分子化合物 (a) ~ (c) は、分子中の水酸基の一部または全部、好ましくは10モル%以上をハロゲン原子、炭素数1~10の非置換または置換一価炭化水素基、 R^5CO -基 (R^5 は炭素数1~10の非置換または置換一価炭化水素基)、 R^5_3Si -基 (R^5 は上記と同じ)、アミノ基、アルキルアミノ基およびリン原子を有する基 (リン原子含有基) から選ばれる1種または2種以上の一価の置換基により封鎖し、水酸基封鎖ポリマー誘導体とすることができる。

【0041】

ここで、炭素数1~10の非置換または置換の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、ビニル基等のアルケニル基、これらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基、水酸基、アミノ基等で置換したもの等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0042】

この場合、上記高分子化合物 (a) ~ (c) の水酸基を極性の高い置換基で封鎖すれば、高分子のマトリックスの極性が高まる (誘電率が高まる) ため、低誘電率の高分子マトリックス中で起こり易い、解離したカチオンと対アニオンとの再結合による導電性の低下を防止することができ、また、難燃性、疎水性を有する置換基で封鎖すれば、上記高分子化合物に、疎水性、難燃性などの特性を付与することができる。

【0043】

上記高分子化合物 (a) ~ (c) の誘電率を上げるためには、オキシアルキレン鎖を持つ高分子化合物 (a) ~ (c) と、水酸基反応性の化合物とを反応させることにより、この高分子化合物の水酸基を高極性の置換基で封鎖する。

このような高極性の置換基としては、特に制限されるものではないが、イオン性の置換基より中性の置換基の方が好ましく、例えば、炭素数1～10の非置換または置換一価炭化水素基、 R^5CO- 基（ R^5 は上記と同じ）などが挙げられる。また、必要に応じてアミノ基、アルキルアミノ基などで封鎖することもできる。

【0044】

一方、高分子化合物（a）～（c）に疎水性、難燃性を付与する場合には、上記高分子化合物の水酸基をハロゲン原子、 R^5_3Si- 基（ R^5 は上記と同じ）、リン原子を有する基などで封鎖すればよい。

R^5_3Si- 基としては、 R^5 が炭素数1～10（好ましくは1～6）の上記と同様の非置換または置換一価炭化水素基が挙げられ、好ましくは R^5 はアルキル基であり、トリアルキルシリル基、中でもトリメチルシリル基が好ましい。

また、上記置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、リン原子を有する基などであってもよい。

【0045】

なお、上記置換基による末端封鎖率は10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上であり、実質的に全ての末端を上記置換基にて封鎖する（封鎖率約100モル%）こともできる。

【0046】

上記（d）シアノ基置換一価炭化水素基置換ポリビニルアルコール誘導体としては、上述の一般式（2）で示される分子中にポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されたものを好適に用いることができる。

この高分子化合物は、側鎖が比較的短いものであるため、電解質の粘度を低く抑えることができる。

【0047】

このような高分子化合物としては、シアノエチル基、シアノベンジル基、シア

ノベンゾイル基等で水酸基の一部または全部が置換されたポリビニルアルコールが挙げられ、側鎖が短いという点を考慮すると、特にシアノエチルポリビニルアルコールが好適である。

なお、ポリビニルアルコールの水酸基をシアノ基置換一価炭化水素基で置換する手法としては、公知の種々の方法を採用できる。

【0048】

上記(e)熱可塑性ポリウレタン樹脂としては、(A)ポリオール化合物と、(B)ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて(C)鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが好ましい。

なお、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合とを有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

【0049】

(A)成分のポリオール化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。

このような(A)成分のポリオール化合物の数平均分子量は1,000～5,000であることが好ましく、より好ましくは1,500～3,000である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂フィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下する場合がある。一方、大きすぎると、合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれもJIS K1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

【0050】

(B)成分のポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネ

ート等の芳香族ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。

【0051】

(C) 成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基および反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

このような低分子量化合物としては、公知の種々の化合物を使用でき、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、ビス(β -ヒドロキシエチル)テレフタレート等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール、ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン等のジアミン、アジピン酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0052】

なお、上記熱可塑性ポリウレタン樹脂においては、(A) 成分のポリオール化合物100重量部に対して(B) 成分のポリイソシアネート化合物を5~200重量部、好ましくは20~100重量部添加し、(C) 成分の鎖伸長剤を1~200重量部、好ましくは5~100重量部添加する。

【0053】

以上で説明した第1の非水電解質には、リチウム塩を添加することもできる。この場合、リチウム塩としては、非水電解質二次電池等で用いられる公知の種々のリチウム塩を用いることができるが、汎用性、イオン性液体への溶解度および解離度等を考慮すると、特に、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 または LiCF_3CO_2 を用いることが好ましい。

【0054】

また、上記電解質中におけるリチウム塩の含有量は、特に限定されるものでは

ないが、通常、 $0.05 \sim 3 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ mol/L}$ である。リチウム塩の濃度が低すぎると、電池のインピーダンスが高くなり、大電流での充放電ができなくなる虞があり、一方、高すぎると、液粘度が高くなり、電池やキャパシタの製造が困難になる虞がある。

さらに、必要に応じて上記電解質に環状もしくは鎖状エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状もしくは鎖状エステル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、またはこれらの混合物等を添加して用いることもできる。

【0055】

環状炭酸エステルとしては、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネートや、ビニレンカーボネート（VC）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）等のジアルキルカーボネートが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどが挙げられる。環状または鎖状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。リン酸エステルとしては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリクロロメチル）、リン酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーフルオロエチル）、2-エトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-トリフルオロエトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-メトキシエトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オンなどが挙げられる。ラクトン化合物としては、例えば、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリルなどが挙げられる。アミド化合物としては、例えば、ジメチルフォルムアミドなどが挙げられる。これらの中でも、環状炭酸エステル、リン酸エステル、またはこれらの混合物を用いることが好適である。

【0056】

以上説明したように本発明の非水電解質によれば、所定のイオン性液体を含むものであるから、サイクル劣化が少なく安定性に優れ、しかも低温特性に優れた非水電解質二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

また、この非水電解質は、従来公知のイオン性液体よりも広い電位窓を有するものであるから、イオン性液体自体が充放電時に還元分解を受けにくく、結果として、この電解質を用いた非水電解質二次電池等のサイクル維持率および安定性を向上させることができる。さらに、上記イオン性液体が、従来公知のイオン性液体よりも低い温度においても液体の性状を示すので、より一層低温特性に優れた非水電解質を得ることができる。

また、上記非水電解質は、上述した導電性高分子化合物を含んでいるから、高いイオン導電性を発現できるとともに、バインダー成分としての役割や、正負極を強固に接着する機能をも充分に発揮することができる。

【0057】

本発明に係る第2の非水電解質は、上述したイオン性液体およびイオン導電性高分子と、分子内に反応性二重結合を有する化合物とを含む組成物を固化させてなるものである。なお、本発明における固化とは、ゲル化をも含む概念である。

すなわち、上記組成物を固化またはゲル化させて得られる非水電解質を薄膜に形成して二次電池やキャパシタ等の電解質として用いる場合に、形状保持性などの物理的強度を高める点から、分子中に反応性二重結合を有する化合物とイオン導電性高分子とを添加し、この化合物の反応により高分子を形成させるものである。

特に、上記分子中に反応性二重結合を有する化合物中が2個以上の反応性二重結合を有していると、この化合物の反応により三次元網目構造が形成されるから、より一層電解質の形状保持能力を高めることができ、好適である。

【0058】

さらに、本発明の非水電解質においては、上記反応性二重結合を2個以上有する化合物に加えて上述した導電性高分子化合物を添加しているので、反応性二重結合を有する化合物が架橋してなるポリマーの三次元網目構造に、この高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目 (semi-Inter

penetrating Polymer Network; (semi-IPN)) 構造を有する電解質が得られ、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも高めることができる。

【0059】

なお、この第2の非水電解質においても、上記第1の非水電解質で説明したのと同様のリチウム塩を組成物中に添加することができ、その添加量も上述と同様の範囲とすることができる。

また、イオン導電性高分子としても、上記第1の非水電解質で説明したものと同様の高分子を使用することができる。このイオン導電性高分子の添加量としては、特に限定されるものではないが、重量比で、

[イオン導電性高分子/反応性二重結合を有する化合物] = 0.001~0.1、特に、0.003~0.005の範囲内とすることが好ましい。

さらに、必要に応じて上記第1の非水電解質で説明したのと同様の環状もしくは鎖状エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状もしくは鎖状エステル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、またはこれらの混合物等を添加して用いることもできる。

【0060】

ここで、分子内に反応性二重結合を有する化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール（平均分子量200~1200）等のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基またはメタクリル酸基を1つ有する化合物が挙げられる。

なお、これらの反応性二重結合を1つ有する化合物と上述したイオン導電性高分子化合物とを用いてsemi-IPN構造を形成する場合には、下記の分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物を添加する必要がある。

【0061】

また、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシー-1,3-ジメタクリロキシプロパン、2,2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジアクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジアクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシー-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、水溶性ウレタンジアクリレート、水溶性ウレタンジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレート等の分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物が好適に用いられる。

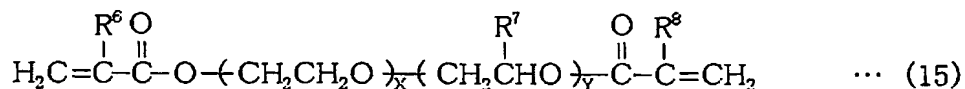
【0062】

上記反応性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい反応性モノマーとしては、下記一般式（15）で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジ

エステル化合物が挙げられ、これと下記一般式(16)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物、およびトリエステル化合物を組み合わせる用いることが推奨される。

【0063】

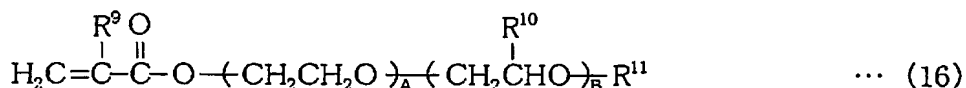
【化18】



(但し、式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $X \geq 1$ かつ $Y \geq 0$ の条件を満足するものか、または $X \geq 0$ かつ $Y \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基である。)

【0064】

【化19】



(但し、式中、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、または $A \geq 0$ かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基である。)

【0065】

上記式(15)において、例えば、 $X=9$ 、 $Y=0$ 、 $\text{R}^6=\text{R}^8=\text{CH}_3$ が好ましく用いられる。一方、上記式(16)において、例えば $A=2$ または9、 $B=0$ 、 $\text{R}^9=\text{R}^{11}=\text{CH}_3$ が好ましく用いられる。

また、トリエステル化合物としては、トリメチロールプロパントリメタクリレートが好適である。

【0066】

上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物は、上記イオン性液体と、高分子化合物との混合物中で紫外線、電子線、X線、 γ 線、マイクロ波、高周波などを照射することにより、または混合物を加熱することにより、semi-IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を形成する。

【0067】

ここで、上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物およびモノエステル化合物と、トリエステル化合物との組成比は、ポリオキシアルキレン成分の長さによって適宜設定されるものであり、特に限定されるものではないが、モル比で、

〔ジエステル化合物／モノエステル化合物〕＝0.1～2、特に0.3～1.5

〔ジエステル化合物／トリエステル化合物〕＝2～15、特に3～10

の範囲内が電解質の強度向上という点から見て好ましい。

【0068】

以上説明したように、本発明の非水電解質と、反応性二重結合を有する化合物とを含む組成物を固化（ゲル化）させて得られる高分子電解質は、上述した低温特性、サイクル特性、イオン導電性、粘着性等の上述した特性を有するのみならず、高い形状保持能力をも有するものである。

特に、分子中に反応性二重結合を有する化合物として、反応性二重結合を2個以上有するものを用いるとともに、上述した高分子化合物をも含む組成物を固化させた電解質は、semi-IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を有するため、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも一層高めることができる。

【0069】

本発明に係る電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キ

ャパシタにおいて、非水電解質として、上述した非水電解質を用いたものである。

【0070】

ここで、分極性電極としては、炭素質材料とバインダーポリマーとを含んでなる分極性電極組成物を集電体上に塗布してなるものを用いることができる。

上記炭素質材料としては、特に限定されるものではなく、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、もしくはこれらを熱分解した石炭、または石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等を原料とし、これらを炭化したもの、これらをさらに賦活化して製造した活性炭等が挙げられる。

【0071】

なお、上記賦活処理の方法としては特に限定はなく、薬品賦活、水蒸気賦活法等の種々の方法を用いることができるが、KOHを用いた薬品賦活で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから好ましい。

また、炭素質材料の形状としては、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。

【0072】

さらに、上記炭素質材料には導電材を添加することもできる。導電材としては、炭素質材料に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

【0073】

ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、10 nm～10 μm、好ましくは10～100 nm、より好ましくは20～40 nmであり、

特に、炭素質材料の平均粒径の $1/5000 \sim 1/2$ 、特に $1/1000 \sim 1/10$ であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、炭素質材料100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。

【0074】

次に、上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はないが、例えば、公知の種々のバインダーポリマーを使用することができ、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂等を用いることができる。

【0075】

特に、バインダーポリマーとして、(I) 下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲である熱可塑性樹脂、(II) フッ素系高分子材料等を1種単独で、または(I)、(II)の2種以上を組み合わせ用いることが好ましい。

また、上記(I)の熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲であり、より好ましくは250～500重量%、さらに好ましくは250～400重量%である。

【0076】

【数1】

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{\text{20℃で電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{\text{20℃で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

【0077】

上記(I)のバインダーポリマーとしては、下記一般式(17)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂を用いることができる。

【0078】

【化20】



(式中、 r は 3～5、 s は 5 以上の整数を示す。)

【0079】

次に、上記 (I I) のバインダーポリマーであるフッ素系高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 [P (VDF-HFP)]、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体 [P (VDF-CTFE)] 等が好ましく用いられる。これらの内でも、フッ化ビニリデンが 50 重量%以上、特に 70 重量%以上 (上限値は 97 重量%程度である) であるものが好適である。

この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定はないが、500, 000～2, 000, 000 が好ましく、より好ましくは 500, 000～1, 500, 000 である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下する場合がある。

【0080】

これらのバインダーポリマーの添加量は、上記炭素質材料 100 重量部に対して、0.5～20 重量部、特に、1～10 重量部であることが好ましい。

なお、分極性電極組成物の調製法には、特に限定はなく、例えば、上記炭素質材料およびバインダーポリマーを溶液状に調製することもでき、またこの溶液に必要な応じて溶媒を添加して調製することもできる。

【0081】

このようにして得られた分極性電極組成物を集電体上に塗布することにより、分極性電極が得られることになるが、塗布の方法は、特に限定されず、ドクターブレード、エアナイフ等の公知の塗布法を適宜採用すればよい。

この集電体を構成する正・負極としては、通常、電気二重層キャパシタに用い

られるものを任意に選択して使用できるが、正極集電体としてアルミニウム箔または酸化アルミニウムを用いることが好ましく、一方、負極集電体として銅箔、ニッケル箔または表面が銅めっき膜もしくはニッケルめっき膜にて形成された金属箔を用いることが好ましい。

【0082】

上記各集電体を構成する箔の形状としては、薄い箔状、平面に広がったシート状、孔が形成されたスタンパブルシート状等を採用できる。また、箔の厚さとしては、通常、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であるが、電極全体に占める活性炭の密度および電極の強度等を考慮すると、 $8 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $8 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい。

なお、分極性電極は、分極性電極組成物を熔融混練した後、押出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

【0083】

さらに、上記活性炭には導電材を添加することもできる。導電材としては、活性炭に導電性を付与できるものであれば特に限定はなく、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

【0084】

ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、 $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \sim 40 \text{ nm}$ であり、特に、上記活性炭の平均粒径の $1/5000 \sim 1/2$ 、特に $1/1000 \sim 1/10$ であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、上記活性炭100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。

【0085】

上記セパレータとしては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータとして用いられているものを使用することができる。例えば、ポリオレフィン不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

【0086】

本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一对の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層、折畳、または捲回させ、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容した後、電解質または高分子電解質用組成物を充填し、電池缶であれば封缶することにより、一方、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、組み立て、さらに組成物の場合は、これを反応硬化させればよい。

【0087】

このようにして得られる本発明の電気二重層キャパシタは、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いものである。

また、本発明の電気二重層キャパシタは、携帯電話、ノート型パソコンや携帯用端末等のメモリーバックアップ電源用途、携帯電話、携帯用音響機器等の電源、パソコン等の瞬時停電対策用電源、太陽光発電、風力発電等と組み合わせることによるロードレベリング電源等の種々の小電流用の蓄電デバイスに好適に使用することができる。また、大電流で充放電可能な電気二重層キャパシタは、電気自動車、電動工具等の大電流を必要とする大電流蓄電デバイスとして好適に使用することができる。

【0088】

本発明に係る二次電池は、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これらの正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された二次電池において、非水電解質として、上述した非水電解質を用いたものである。

【0089】

上記正極としては、正極集電体の表裏両面または片面に、バインダーポリマーと正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を塗布してなるものを用いることができる。

なお、バインダーポリマーと正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより正極を形成することもできる。

上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はなく、例えば、上記電気二重層キャパシタで説明したバインダーポリマーを用いることができる。

【0090】

上記正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウム箔または酸化アルミニウム箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この正極集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

【0091】

本発明では、上記正極活物質として、リチウムイオン含有カルコゲン化合物（リチウム含有複合酸化物）が用いられる。

ここで、リチウムイオン含有カルコゲン化合物（リチウム含有複合酸化物）としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、Co, Mn, Ti, Cr, V, Al, Sn, Pb, Znから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）等が挙げられる。

【0092】

なお、正極用バインダー組成物には、上述のバインダー樹脂および正極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

【0093】

上記正極用バインダー組成物において、バインダーポリマー100重量部に対して正極活物質の添加量は1,000～5,000重量部、好ましくは1,200～3,500重量部であり、導電材の添加量は20～500重量部、好ましくは50～400重量部である。

【0094】

一方、上記負極は、リチウム金属からなる負極、または負極集電体の表裏両面もしくは片面に、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を塗布してなるものである。ここで、バインダーポリマーとしては、正極と同じものを用いることができる。

なお、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより負極を形成してもよい。

【0095】

負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなどが挙げられ、これらの中でも、銅箔または表面が銅メッキ膜にて被覆された金属箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

【0096】

上記負極活物質としては、アルカリ金属、アルカリ合金、リチウムイオンを吸蔵・放出する周期表8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, および15族の元素から選ばれる少なくとも1種の酸化物、硫化物、窒化物、またはリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料を使用することができる。

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn等が挙げられる。

【0097】

また、リチウムイオンを吸蔵放出する周期表8～15族の元素から選ばれる少

なくとも1種の元素の酸化物としては、例えば、スズケイ素酸化物 (SnSiO_3)、リチウム酸化ビスマス (Li_3BiO_4)、リチウム酸化亜鉛 (Li_2ZnO_2) 等が挙げられる。

同じく硫化物としては、リチウム硫化鉄 (Li_xFeS_2 ($0 \leq x \leq 3$))、リチウム硫化銅 (Li_xCuS ($0 \leq x \leq 3$)) 等が挙げられる。

同じく窒化物としては、リチウム含有遷移金属窒化物が挙げられ、具体的には、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$, $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 0.5$)、リチウム鉄窒化物 (Li_3FeN_4) 等が挙げられる。

【0098】

さらに、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼結体等が挙げられる。

なお、負極用バインダー組成物にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、上述の正極用バインダーと同様のものが挙げられる。

【0099】

上記負極用バインダー組成物において、バインダーポリマー100重量部に対して負極活物質の添加量は500～1,700重量部、好ましくは700～1,300重量部であり、導電材の添加量は0～70重量部、好ましくは0～40重量部である。

【0100】

上記負極用バインダー組成物および正極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、正極用または負極用バインダー組成物100重量部に対して30～300重量部程度である。

【0101】

なお、正極および負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えば、アプリケーションロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、

ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを10～200 μm 、特に50～150 μm の均一な厚みに形成することが好ましい。

【0102】

また、正負極間に介在されるセパレータとしては、特に限定はなく、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維との混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

【0103】

本発明の二次電池は、上述した正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折畳、または捲回させて、さらにラミネート型やコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に收容し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることで、組み立てられる。この場合、セパレータを正極と負極との間に介在させ、電池容器に收容した後、非水電解質を充填することとなる。なお、非水電解質として反応性二重結合を有する化合物を用いる場合には、電解質用組成物を充填し、電極間、セパレータと電極間の空隙に十分に浸透させた後に反応硬化させればよい。

【0104】

このようにして得られる本発明の非水電解質二次電池は、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いものである。

また、本発明の非水電解質二次電池は、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話、PHS等の携帯端末などの主電源、メモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車またはハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に好適に使用することができる。

【0105】

【実施例】

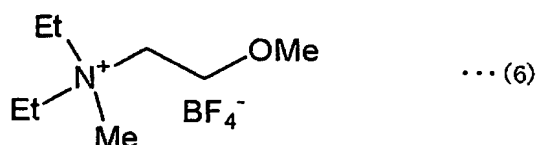
以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0106】

[合成例1] 化合物(6)の合成

【0107】

【化21】



【0108】

ジエチルアミン（関東化学（株）製）100mlと2-メトキシエチルクロライド（関東化学（株）製）85mlとを混合し、得られた混合溶液をオートクレーブ中に入れ、100℃で24時間反応させた。この時、内圧は、0.127MPa（1.3kgf/cm²）であった。24時間後、析出した結晶と反応液との混合物に水酸化カリウム（片山化学工業（株）製）56gを溶解した水溶液200mlを加え、2層に別れた有機層を分液ロートで分液した。さらに、塩化メチレン（和光純薬工業（株）製）100mlを加え抽出する操作を2回行った。分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム（和光純薬工業（株）製）を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて留去し、残留分について常圧蒸留を行い、沸点135℃付近の留分を18.9g得た。この化合物が2-メトキシエチルジエチルアミンであることを¹H-核磁気共鳴スペクトル（以下、NMRという）により確認した。

【0109】

得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.24gをテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10mlに溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0mlを加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一晚攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール（

和光純薬工業（株）製）ーテトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を16 g得た。

【0110】

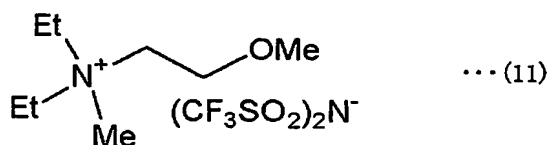
続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩15.0 gを蒸留水100 mlに溶解し、酸化銀（関東化学（株）製）6.37 gを加え、3時間攪拌した。この反応混合物を減圧濾過して、沈殿物を取り除いた後、攪拌下、42%テトラフルオロホウ酸（関東化学（株）製）を反応液がpH 5～6付近になるまで少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分留去し、室温（25℃）で液体状の化合物（6）を12.39 g得た。

【0111】

[合成例2] 化合物（11）の合成

【0112】

【化22】



【0113】

合成例1と同様の方法で得られた2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩10.0 gをアセトニトリル（関東化学（株）製）50 mLに溶解した。これにトリフルオロメタン酸イミドリチウム（キシダ化学（株）製）9.5 gを加え、これが完全に溶解した後、さらに15分間攪拌した。

アセトニトリルを減圧留去し、残留分に水を加え、2層に分離した有機層を分液し、水で5回洗浄し、有機層中の不純物を取り除いた。

洗浄後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室温で液体状の化合物（11）を6.8 g得た。

【0114】

[合成例3] 熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成

攪拌機、温度計および冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリエチレングリコール4000（PEG 4000-S、三洋化成工業（株）製）60.2

0重量部と、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート7.84重量部とを仕込み、窒素気流下、120℃で2時間攪拌、混合した後、1, 4-ブタンジオール1.86重量部を加えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量 (M_w) は 1.05×10^5 であった。

【0115】

[合成例4] セルロース誘導体の合成

8gのヒドロキシプロピルセルロース (モル置換度 (MS) = 4.65、日本曹達 (株) 製) を400mLのアクリロニトリルに懸濁させ、4重量%の水酸化ナトリウム水溶液1mLを加えて30℃で4時間攪拌した。その後、反応混合液を酢酸を用いて中和し、大量のメタノールに注加することでシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを得た。

さらに、不純物を取り除くためにシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースをアセトンに溶解し、透析膜チューブに充填し、イオン交換水を用いて透析精製を行った。透析中に析出するシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを採取し、乾燥した。

得られたシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを元素分析に供したところN%が7.3重量%であることが判明した。この値からヒドロキシプロピルセルロース中の水酸基のシアノエチル基によるキャップ率は94%であることがわかった。

【0116】

[合成例5] オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体の合成

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール (平均重合度500, ビニルアルコール分率=98%以上) 10重量部とアセトン70重量部とを仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム1.81重量部を水2.5重量部に溶解した水溶液

を徐々に加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にグリシドール67重量部をアセトン100重量部に溶かした溶液を3時間かけて徐々に添加し、50℃で8時間攪拌、反応させた。反応終了後、攪拌を止めるとポリマーが沈降してくるので、その沈降物を集めて水400重量部に溶解し、酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は22.50重量部であった。

【0117】

ここで、PVAの単位分子量は44であり、グリシドール単位の分子量は74であるから、 n 個のグリシドールが付加した（モル置換度）PVAの単位分子量は、 $44 + 74n$ である。これと、仕込みのPVA重量と得られた生成物の重量とをもとにして、算出した平均のモル置換度（MS）は、 $n = 0.74$ であった。

【0118】

一方、 ^{13}C -NMRスペクトル（Varian VXR 300 NMR spectrometerを用い、溶媒 D_2O でDEPT測定）をもとに、未反応のPVA由来の $-\text{C}^*\text{H}_2-\text{C}(\text{OH})\text{H}-$ ユニットの C^* カーボンシグナル強度（A）と、その他のカーボンシグナル強度（C）との比較から求めた平均モル置換度（MS）は0.95であった。

さらに、（A）および（C）のシグナル強度を比較することにより、未反応の $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})\text{H})-$ ユニット分率を求めると、未反応分率 a は、0.57であった。

したがって、グリシドールが付加することによって生じたジヒドロキシプロピル基（DHP）の反応分率 b は $0.43(1-a)$ となり、DHP鎖の平均長さ（L）は、 $L = \text{MS} / b = 2.21$ となる。

【0119】

得られたPVAポリマー3重量部をジオキサン20重量部とアクリロニトリル14重量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム0.16重量部を1重量部の水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加えて、25℃で10時間攪拌した。次に、イオン交換樹脂（アンバーライト IRC-76, オルガノ（株）製

）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50重量部のアセトンを加えて不溶部を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化されたPVAポリマー誘導体を得た。

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている（封鎖率100%）ことが確認できた。

【0120】

〔合成例6〕 シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体の合成

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度500、ビニルアルコール分率=98%以上）3重量部と、1,4-ジオキサン20重量部と、アクリロニトリル14重量部とを仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム0.16重量部を水1重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、25℃で10時間攪拌した。

【0121】

次に、イオン交換樹脂（アンバーライト IRC-76, オルガノ（株）製）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50重量部のアセトンを加えて不溶物を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化されたPVA誘導体を得た。

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている（封鎖率100%）ことが確認できた。

【0122】

〔実施例1〕 非水電解質

〈ポリウレタン樹脂膜の作製〉

合成例3で得られたポリウレタン樹脂5重量部をN-メチル-2-ピロリドン

9.5重量部と攪拌混合し、ポリウレタン樹脂溶液を得た。得られたポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 120°C で2時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を作製した。

〈比誘電率の測定〉

上記にて得られたポリウレタン樹脂膜を $4\text{cm}\times 4\text{cm}$ の大きさに切り取り、測定器としてRFインピーダンス／マテリアルアナライザー 4291B（アジレント・テクノロジー（株）製）を使用し、 25°C 、周波数 1MHz におけるポリウレタン樹脂膜の比誘電率を測定した結果、比誘電率は 16.2 であった。

【0123】

〈高分子電解質膜の作製〉

上記にて得られたポリウレタン樹脂膜を合成例1で得られたイオン性液体に24時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

〈イオン導電率の測定〉

作製した高分子電解質膜を銅板2枚の間に挟み込んで、交流インピーダンス法により 25°C でのイオン導電率を測定した。その結果、イオン導電率は、 $2.2\times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ であった。

〈電位窓の測定〉

上記にて作製した高分子電解質膜を作用極および対極として白金電極を、参照極として銀／塩化銀電極を使用し、掃引速度 $10\text{mV}/\text{秒}$ で、サイクリックボルタンメトリーを用いて測定した結果、高分子電解質膜の電位窓は、銀／塩化銀電極に対して -3.0V から $+3.0\text{V}$ であった。

【0124】

〔比較例1〕

〈ポリ塩化ビニル樹脂膜作製〉

ポリ塩化ビニル樹脂5重量部をテトラヒドロフラン9.5重量部と攪拌混合し、ポリ塩化ビニル樹脂溶液を得た。得られたポリ塩化ビニル樹脂溶液を乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 120°C で2時間減圧乾燥し、ポリ塩化ビニル樹脂膜を作製した。

〈比誘電率の測定〉

上記にて得られたポリ塩化ビニル樹脂膜を $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ の大きさに切り取り、実施例 1 と同様にしてポリ塩化ビニル樹脂膜の比誘電率を測定した結果、比誘電率は 3.1 であった。

【0125】

〈高分子電解質膜の作製〉

上記にて得られたポリ塩化ビニル樹脂膜を合成例 1 で得られたイオン性液体に 24 時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

〈イオン導電率の測定〉

作製した高分子電解質膜を、実施例 1 と同様にして、 25°C でのイオン導電率を測定した。その結果、イオン導電率は、 $9.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0126】

[比較例 2]

〈高分子電解質膜の作製〉

実施例 1 で得られたポリウレタン樹脂膜を、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（アルドリッチ社製）に 24 時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

〈電位窓の測定〉

上記にて作製した高分子電解質膜の電位窓を実施例 1 と同様にして測定した結果、銀/塩化銀電極に対して、 -1.8 V から $+2.7\text{ V}$ であった。

【0127】

以上のように、合成例 1 のイオン性液体と導電性高分子であるポリウレタン樹脂からなる実施例 1 の高分子電解質膜は、合成例 1 のイオン性液体とポリ塩化ビニルとからなる比較例 1 の高分子電解質膜よりも、イオン導電性に優れていることがわかる。また、本発明のイオン性液体を使用した高分子電解質膜は、イミダゾリウム系のイオン性液体を使用した高分子電解質膜と比較して、広い電位窓を有していることがわかる。

【0128】

[実施例 2] 電気二重層キャパシタ 1

〈分極性電極の作製〉

活性炭 (MSP 20、関西熱化学 (株) 製) 85 重量部と、アセチレンブラック 10 重量部と、ポリフッ化ビニリデン 10 重量部を N-メチル-2-ピロリドン 90 重量部に溶解した溶液 50 重量部と、N-メチル-2-ピロリドン 165 重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の分極性電極合剤を得た。この分極性電極合剤を酸化アルミ箔上にドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、電極の厚みが 30 μm となるようにロールプレスして正極を作製した。

【0129】

〈電気二重層キャパシタの作製〉

上記にて作製した分極性電極を 12 mm ϕ に 2 枚切り取り、合成例 1 で作成したイオン性液体に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例 1 にて作製したポリウレタン樹脂膜を 13 mm ϕ に切り取り、合成例 1 で作成したイオン性液体に 24 時間浸すことによって電解液を含浸させた。この電解液を含浸させた分極性電極 2 枚を、イオン性液体を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、電気二重層キャパシタを作製した。

【0130】

〈充放電試験〉

作製した電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を 2.5 V、放電時の終止電圧を 0 V、電流密度を 1.5 mA/cm² とし、定電流充放電を行った。そして放電時における電気エネルギーの積算値から静電容量を算出した結果、分極性電極当たりの静電容量は、33.4 F/g となった。

【0131】

[実施例 3] 電気二重層キャパシタ 2

〈セルロース誘導体膜の作製〉

合成例 3 で得られたセルロース誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 95 重量部と攪拌混合し、セルロース誘導体溶液を得た。得られたセルロース誘導体溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、120℃で2時間減圧乾燥し、セルロース誘導体膜を作製した。

【0132】

〈電気二重層キャパシタの作製〉

作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したセルロース誘導体膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、 32.1F/g となった。

【0133】

[実施例 4] 電気二重層キャパシタ 3

〈オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜の作製〉

合成例 4 で得られたオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 95 重量部と攪拌混合し、オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体溶液を得た。得られたオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体溶液を乾燥膜厚が $30\text{ }\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 120°C で 2 時間減圧乾燥し、オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を作製した。

【0134】

〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、 33.0F/g となった。

【0135】

[実施例 5] 電気二重層キャパシタ 4

〈シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜の作製〉

合成例 5 で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 95 重量部と攪拌混合し、シアノ基置換

一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体溶液を得た。得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体溶液を乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 120°C で2時間減圧乾燥し、シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を作製した。

【0136】

〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例1において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

作製した電気二重層キャパシタについて実施例1と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、 32.4F/g となった。

【0137】

[実施例6] 電気二重層キャパシタ5

〈ポリグリシドール誘導体膜の作製〉

合成例6で得られたポリグリシドール誘導体5重量部をプロピレンカーボネート95重量部と攪拌混合し、ポリグリシドール誘導体溶液を得た。得られたポリグリシドール誘導体溶液を乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 120°C で2時間減圧乾燥し、ポリグリシドール誘導体膜を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例1において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したポリグリシドール誘導体膜を用いた以外は、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

作製した電気二重層キャパシタについて実施例1と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、 32.0F/g となった。

【0138】

[実施例7] 電気二重層キャパシタ6

〈電解質用組成物溶液の作製〉

予め脱水処理されたポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシレンユニット数＝9）100重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシレンユニット数＝2）70.15重量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート8.41重量部と、合成例6で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体178.56重量部とを混合し、この混合組成物14.5重量部に対し、合成例1で作製したイオン性液体を85重量部とアゾビスイソブチロニトリル0.5重量部を加えることにより電解質用組成物を調整した。

【0139】

〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例1と同様に作製した分極性電極2枚を12mmφに、セルロースセパレータ（TF 40-35 ニッポン高度紙工業（株）製）を13mmφに切り取り、上記で調整した電解質用組成物溶液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた分極性電極2枚を、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後55℃で2時間、80℃で0.5時間加熱しゲル化させ、電気二重層キャパシタを作製した。

〈充放電試験〉

作製した電気二重層キャパシタについて実施例1と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、31.5F/gとなった。

【0140】

〔実施例8〕 二次電池1

〈正極の作製〉

正極活物質としてLiCoO₂92重量部と、導電剤としてケッチェンブラック3重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液50重量部と、N-メチル-2-ピロリドン20重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。この正極合剤をアルミ箔上にドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、電極の厚みが3

0 μm となるようにロールプレスして正極を作製した。

【0 1 4 1】

〈負極の作製〉

負極活物質としてMCMB (MCMB 6-28、大阪ガスケミカル (株) 製) 92重量部、およびポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液80重量部と、N-メチル-2-ピロリドン40重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の負極用組成物を得た。この負極用組成物を銅箔上に、ドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、電極の厚みが30 μm となるようにロールプレスして負極を作製した。

【0 1 4 2】

〈電解液の調整〉

合成例2で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム4重量部を溶解させることによって電解液を調整した。

〈二次電池の作製〉

上記にて作製した正極と負極をそれぞれ11mm ϕ 、12mm ϕ に切り取り、上記で調整した電解液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例1にて作製したポリウレタン樹脂膜を13mm ϕ に切り取り、上記で調整した電解液に24時間浸すことによって電解液を含浸させた。電解液を含浸させた正極と負極を、電解液を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、二次電池を作製した。

【0 1 4 3】

〈充放電試験〉

製作した二次電池について、充電電圧を4.2V、放電電圧を2.7Vに設定し、電流密度0.03mA/cm²の定電流で充放電試験を行った結果、電池容量0.705mAh、1サイクル目の充放電効率73.8%となった。

【0 1 4 4】

[実施例9] 二次電池2

〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例2にて作製したセルロース誘導体膜を

用いた以外は、実施例 8 と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.698 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.2 % となった。

【0145】

[実施例 10] 二次電池 3

〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 2 にて作製したオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例 8 と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.703 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.6 % となった。

【0146】

[実施例 11] 二次電池 4

〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 3 にて作製したシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例 8 と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.700 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.0 % となった。

【0147】

[実施例 12] 二次電池 5

〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 4 にて作製したポリグリシドール誘導体を用いた以外は、実施例 8 と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容

量 0.696 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.9% となった。

【0148】

[実施例 13] 二次電池 6

〈電解質用組成物溶液の作製〉

予め脱水処理されたポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシレンユニット数=9）100 重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシレンユニット数=2）70.15 重量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート 8.41 重量部と、合成例 6 で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体 178.56 重量部とを混合し、この混合組成物 14.5 重量部に対し、実施例 8 で調整した電解液を 85 重量部とアゾビスイソブチロニトリル 0.5 重量部を加えることにより電解質用組成物を調整した。

【0149】

〈二次電池の作製〉

実施例 8 と同様に作製した正極と負極とを、それぞれ 11 mm ϕ 、12 mm ϕ に切り取り、セルロースセパレータ（TF40-30 ニッポン高度紙工業（株）製）を 13 mm ϕ に切り取り、上記で調整した電解質用組成物溶液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた正極と負極とを、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後 55℃ で 2 時間、80℃ で 0.5 時間加熱しゲル化させ、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.692 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.1% となった。

【0150】

[実施例 14] 二次電池 7

〈電解液の調整〉

電解液として合成例 2 で得られたイオン性液体 96 重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム 4 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1

0重量部を添加した溶液を調整した。

〈二次電池の作製〉

電解液として上記で調整した電解液を使用した以外は、実施例8と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例8と同様の充放電試験を行った結果、電池容量0.708mAh、1サイクル目の充放電効率75.5%となった。

【0151】

[実施例15] 二次電池8

〈二次電池の作製〉

実施例8にて作製した正極を11mmφに切り取り、実施例8で調整した電解液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例1で作製したポリウレタン樹脂膜を13mmφに切り取り、実施例8で調整した電解液に24時間浸すことによって電解液を含浸させた。この電解液を含浸させた正極と12mmφの円板状に打ち抜いたリチウム金属を、電解液を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例8と同様の充放電試験を行った結果、電池容量0.695mAh、1サイクル目の充放電効率72.7%となった

【0152】

[実施例16] 二次電池9

〈二次電池の作製〉

実施例8と同様に作製した正極を11mmφに、セルロースセパレータ(TF40-30 ニッポン高度紙工業(株)製)を13mmφに切り取り、実施例12と同様に調整した電解質用組成物溶液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた正極と12mmφの円板状に打ち抜いたリチウム金属を、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後55℃で2時間、80℃で0.5時間

加熱しゲル化させ、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.688 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.2 % となった。

【0153】

【発明の効果】

本発明によれば、低い温度においても液体の性状を示すとともに、広い電位窓を有するイオン性液体とイオン導電性高分子とを含む非水電解質であるから、イオン導電性および安定性等に優れており、この非水電解質を二次電池および電気二重層キャパシタの電解質として用いることで、充放電効率、安定性、サイクル維持率および低温特性等に優れた二次電池およびキャパシタを得ることができる。

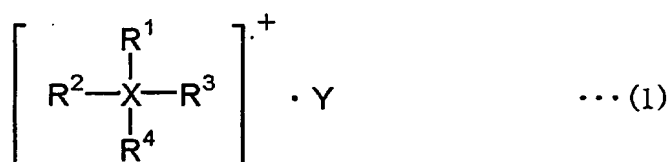
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン性液体および高分子化合物を含み、充放電効率、安定性および低温特性等に優れた二次電池および電気二重層キャパシタを与える非水電解質を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなる非水電解質。

【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 4 3 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 3 7 4]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 3 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 3 1 番 1 1 号

氏 名

日清紡績株式会社